

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2017

Patrícia Guricová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MATERIÁLOVÝ TISK LUMINISCENČNÍHO PANELU

MATERIAL PRINTING OF ELECTROLUMINESCENT PANEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Patrícia Guricová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1170/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Patricia Guricová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Materiálový tisk luminiscenčního panelu

Zadání bakalářské práce:

Práce bude zaměřena na přípravu elektroluminiscenčního panelu pomocí materiálového tisku, zejména sítotisku. Práce bude zahrnovat literární rešerši na téma elektroluminiscenčních prvků, přípravu funkčních vrstev a celého panelu a studium vlivu změny parametrů tisku na intenzitu, spektrální vlastnosti a homogenitu emitovaného záření. Na základě výsledků bude navržen optimalizovaný výrobní postup.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Patricia Guricová
student(ka)

doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař,
CSc. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práca sa zaoberá prípravou luminiscenčného panelu pomocou sieťotlače, charakterizáciou jednotlivých vrstiev a štúdiom vplyvu zmeny tlačových parametrov na spektrálne vlastnosti panelov. V teoretickej časti sú popísané princípy elektroluminiscencie ako aj metódy prípravy luminiscenčného panelu.

Experimentálna časť zahŕňa optimalizáciu parametrov tlače tak, aby bolo dosiahnuté optimálnych parametrov žiarenia. Sú diskutované vlastnosti a hrúbky vrstiev na základe zvolených parametrov tlače. Ďalej je skúmaný vplyv zmeny hrúbky vrstiev aktívneho materiálu a dielektrika na svetelný výkon panelu pri čo najnižšom pracovnom napätí.

Výsledkom práce je funkčný elektroluminiscenčný panel a navrhnutý optimalizovaný postup jeho prípravy.

ABSTRACT

This work deals with the preparation of luminescent lamp using screen printing method, characterization of individual layers and the study of spectral properties, influenced by changing printing parameters. In theoretical part are described the principles of electroluminescence as well as the method of preparation of the luminescent lamp.

Experimental part involves optimizing of printing parameters, so the homogeneous light emission is achieved. Furthermore, the influence of the change in the number of layers of active material and dielectric on the light output of the panel at the lowest working voltage is studied.

The result of this work is a functional electroluminescence lamp and an optimized process for its preparation.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Elektroluminiscencia, AC-EL, fosfor, ZnS, dielektrikum, sieťotlač

KEYWORDS

Electroluminescence, AC-EL, phosphor, ZnS, dielectric, screen printing

GURICOVÁ, P. *Materiálový tisk luminiscenčního panelu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Mgr. Martin Vala, Ph.D..

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemické VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

POĎAKOVANIE

Týmto by som rada poďakovala vedúcemu mojej bakalárske práce doc. Mgr. Martinovi Valovi, Ph.D. za odborné rady a pripomienky a za čas, ktorý mi venoval. Ďalej by som chcela poďakovať Ing. Michalovi Hrabalovi za pomoc a pohodovú prácu v laboratóriu a za cenné rady pri písaní bakalárskej práce.

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Teoretická časť	9
2.1	Súčasný stav riešenej problematiky.....	9
2.2	Štruktúra AC-EL luminiscenčného panelu	10
2.3	Luminofóry	12
2.4	Dielektriká	14
2.5	Elektrody.....	15
2.6	Tlačená elektronika.....	16
2.7	Sieťotlač.....	16
3	Experimentálna časť	19
4	Výsledky a diskusie.....	20
4.1	Tlač luminiscenčnej vrstvy ZnS	21
4.1.1	Zvýšenie odtrhu (plastový substrát).....	21
4.1.2	Zmena prítlaku	23
4.2	Tlač dielektrickej vrstvy BaTiO ₃	24
4.3	Tlač zadnej elektródy.....	25
4.4	Optimalizácia optoelektrických vlastností.....	26
4.5	Optimalizovaný výrobný postup.....	32
5	Záver	33
6	Použitá literatúra	34
7	Zoznam skratiek	36

1 ÚVOD

Väčšina elektrickej energie je v dnešnej dobe využitá v energeticky neefektívnych zdrojoch osvetlenia. Žiarovky konvertujú iba 5% elektrickej energie na svetlo a zvyšok sa rozptýli ako tepelné žiarenie. So stále rastúcim dopytom po elektrickej energii je potrebná alternatívna a efektívna technológia osvetlenia. Ako alternatíva žiaroviek sa začínajú používať materiály, ktoré sú šetrné k životnému prostrediu a súčasne efektívne.

K realizácii osvetľovacieho prvku sa dajú využiť aj materiály, ktoré sú súhrnne označované ako fosfory. Fosfory sú materiály, ktoré emitujú fotóny s vysokou efektivitou. Luminiscenčné vlastnosti boli objavené roku 1866, kedy bola pozorovaná elektroluminiscencia sulfidu zinočnatého (ZnS). Eilhard Wiedemann ako prvý klasifikoval fosfory podľa typu excitácie a zaviedol pojmy luminiscencia, fotoluminiscencia, elektroluminiscencia, termoluminiscencia, kryštaloluminiscencia, triboluminiscencia a chemiluminiscencia. Elektroluminiscencia bola prvý krát pozorovaná Georgem Destriau v roku 1936 pri študovaní zliatin kovov [1]. Nízky svetelný výkon a krátka životnosť prvých systémov boli negatíva, ktoré sa výskumníci odvtedy snažili vyriešiť. Napriek tomu, že sú študované a popísané viaceré druhy elektroluminiscencie, pre svetelné účely je v súčasnosti najviac využívaná AC-elektroluminiscencia.

V tejto práci sa budeme zaoberať AC-EL (elektroluminiscencia vyvolaná striedavým prúdom) pretože najväčšou výhodou takýchto elektroluminiscenčných panelov je ich jednoduchá príprava pomocou materiállovej tlače. Tieto panely našli uplatnenie v rade aplikácií vďaka tomu že sú ľahké, majú malú spotrebu energie a je možné ich aplikovať aj na flexibilné plastové substráty. Používajú sa napríklad pre LCD displeje, palubné dosky v automobiloch, displeje mobilných telefónov a podobne. Pre tieto aplikácie je nutné zlepšiť najmä luminiscenciu bieleho EL zariadenia.

AC-EL panely typicky pozostávajú z priehľadnej elektródy, vrstvy fosforu a dielektrickej vrstvy a zadnej elektródy. Komponent emitujúci svetlo je fosfor, väčšinou ZnS. Aplikovaním elektrického poľa medzi elektródami sú elektróny vo vrstve fosforu excitované na hladinu s vyššou energiou. Svetlo je generované keď sa elektróny vracajú späť do základného stavu.

Luminiscenčný panel, ktorý je v tejto práci študovaný, predstavuje modelový prvok, ktorý slúži k štúdiu vplyvu charakteru vrstiev na elektroluminiscenčné vlastnosti panelu. Elektroluminiscenčný panel bol pripravovaný pomocou sieťotlače, pričom bol študovaný

vplyv zvolených parametrov tlače na homogenitu vrstiev a celkových chod panelov. Takisto boli študované spektrálne vlastnosti panelov s upraveným počtom vrstiev ZnS a dielektrika. Zistené výsledky budú ďalej slúžiť pre nájdenie vhodného postupu tlače panelov s väčšou plochou.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Súčasný stav riešenej problematiky

Elektroluminiscencia je luminiscencia, pri ktorej dochádza k premene elektrickej energie na svetlo pri prechode prúdu vhodným materiálom, luminofórom.

V súčasnosti, AC-elektroluminiscencia je jediná dostupná technológia na výrobu veľkoplošných, farebných zdrojov svetla, pomocou jednoduchej tlačovej techniky. Substráty na tlač môžu byť založené na flexibilných polyméroch alebo skle, takže konečné zariadenia môžu prevziať veľké množstvo tvarov.

Prvým objaveným elektroluminiscenčným materiálom boli práškové vrstvy ZnS, pri práci na vodivosti niektorých kovových zliatin. Ich vhodné vlastnosti ako zdroj svetla boli využité na výrobu AC-elektroluminiscenčných fólií [2]. Napriek nízkej svietivosti a obmedzenej trvanlivosti prvých systémov sa koncept rozšíril a ďalej skúmal.

Časom boli popísané a preskúvané ďalšie elektroluminiscenčné techniky, hlavne DC-prášková luminiscencia (luminiscencia vyvolaná jednosmerným elektrickým prúdom), AC-EL s naparovaným alebo naprašovaním ZnS tenkým filmom (TFACEL; thin film alternating current electroluminescence) alebo DC-EL s tenkým filmom. Komerčne najúspešnejšou technikou je TFACEL, vhodnou najmä pre pixelové alfanumerické displeje. Na svietivé účely, so zameraním na vysokú efektivitu a uspokojivé farebné prevedenie, nebola ani jedna z týchto techník celkom vhodná [3].

Životnosť a svietivosť AC-elektroluminiscenčných fóliových lúčok urobila ohromný pokrok, hlavne kvôli zdokonaleniu použitých luminiscenčných materiálov. Prekvapivé je, že tieto materiály sú stále založené viac-menej na ZnS, aj keď bolo prevedených veľa pokusov s cieľom rozšíriť použiteľnú materiálovú základňu. Taktiež chýba teoretické porozumenie základných fyzikálnych procesov, preto k zdokonaľovaniu luminofórov dochádza v podstate metódou pokus-omyl. Napriek tomu sú tenké filmy AC-EL fólií, používané ako podsvietenie LCD displejov, klávesníc mobilných telefónov, používajú sa na vnútorné osvetlenie, bezpečnostné osvetlenie, reklamné a dekoračné osvetlenie a mnohé iné [3].

Prášková AC-EL má celkom iný spôsob generácie svetla ako TFACEL. Zatiaľ čo druhá menovaná je založená na tenkých polovodičových a dielektrických vrstvách nanesených pomocou vyparovania, predošlá má viac nepravidelnú štruktúru s väzbovými fázami

v emitujúcej vrstve ako aj v dielektrikách a elektródach. Hlavná výhoda však spočíva v možnosti pripraviť väčšinu týchto vrstiev jednoduchými tlačovými technikami [3].

Luminiscenčné materiály založené na sulfidoch na seba pritiahli pozornosť hlavne vďaka širokému foto-, katódo- a elektroluminiscenčnému využitiu. Materiály založené na báze sulfidov zaujali kvôli svojej stabilite (v porovnaní s oxidovými materiálmi) a možnosti poskytnúť široko pásmovú červenú emisiu založenú na Eu^{2+} , ktoré možno využiť ako materiál pre farebný prechod v diódach emitujúcich biele svetlo (LED) [1].

AC práškové elektroluminiscenčné panely sa používajú v mnohých zariadeniach, avšak existuje mnoho limitov, ktoré bránia v ich rozvoji:

- Absolútna jasnosť je pomerne nízka. S narastajúcim vloženým napätím klesá životnosť zariadenia. So zlepšeniami v technológii je možné dnes dosiahnuť životnosť približne 2 500 hodín s počiatočnou luminiscenciou 100 cd/m^2 [4]. Bolo dokázané, že degradácia stúpa so zvyšujúcou sa teplotou a luminiscencia takmer spadne na nulu, keď zariadenie pracuje pri teplote -67°C . Zahriatie degradovaného prístroja na 200°C vedie k čiastočnému zotaveniu [5].
- Stabilita a teda aj životnosť, je vysoko závislá na enkapsulácii vrstiev. Pretože sú citlivé na vlhkosť, mali by byť veľmi dobre odizolované od okolia. Najskôr boli vrstvy uzatvárané ako celok, ale nedávno sa začala vykonávať mikro-enkapsulácia, kedy sú častice pokryté individuálne. Takýto proces však takisto zvyšuje cenu materiálu [1].
- Snaha znížiť veľkosť častíc luminofóru pre lepšiu tlač, redšie vrstvy.
- Neexistujú úplne transparentné systémy.
- Nízka svietivosť a celková efektívnosť.
- Chýbajú transparentné elektródy, ktoré by nahradili drahé ITO.
- Malý výber luminofórov pre viacfarebné systémy.
- Vysokoteplotná odolnosť [3].
- Celková výkonnosť zariadení nie je veľmi vysoká, v ráde iba niekoľko lm/W , kvôli čomu táto technológia nie je vhodná pre aplikácie ako je všeobecné osvetľovanie [1].

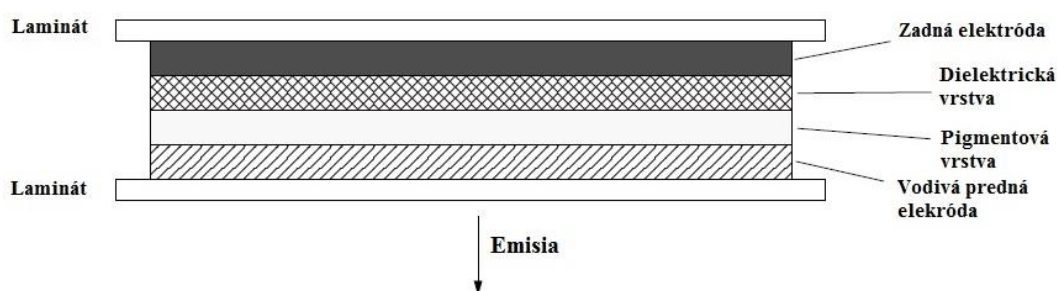
2.2 Štruktúra AC-EL luminiscenčného panelu

Zaujímavou vlastnosťou EL panelov je, že dokážu pracovať pri širokom rozsahu teplôt, sú ľahké ($0,05 \text{ g/cm}^2$) a môžu byť nanosené na rôzne substráty. Navyše tieto panely dokážu

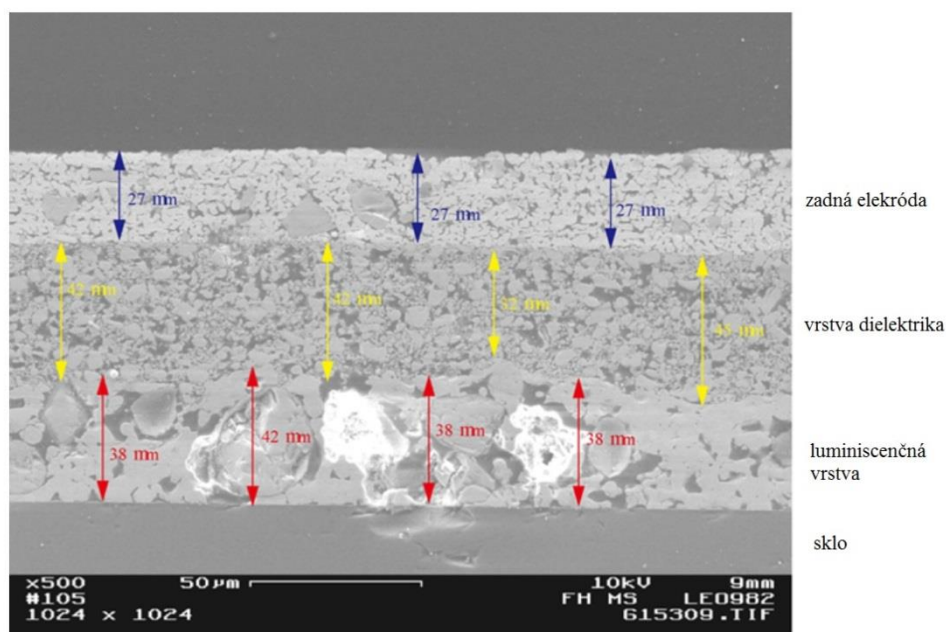
poskytnúť konštantnú svetelnú emisiu, ktorá nie je závislá na uhle pozorovania a navyiac nie sú citlivé na mechanické šoky. Svetlo generujú častice fosforu vnútri EL panelu. Viaceré prvky boli použité v záujme zlepšiť výkonnosť a luminiscenciu zariadení, predovšetkým zakomponovaním do aktívnej vrstvy. To zahrňovalo zlepšenie kryštalinity fosforu, zvýšenie koncentrácie dopovanej látky, zlepšenie kvality prepojenia izolant – fosfor, použitie modifikovaných kompozitov fosfor-dopant [6].

AC-EL luminiscenčný panel má veľmi jednoduchú, vrstevnatú štruktúru. Na Obr. 1 vidíme jeho základné prvky. Predná transparentná elektróda je väčšinou vyrobená z polymérnej fólie alebo skla, ktoré sú pokryté ITO elektródou (zmes cínu a kyslíku v rôznom pomere). ITO, ako jediná vrstva, nie je tlačaná, ale môže byť nahradená vodivým transparentným polymérom (napr. PEDOT). Ďalšia vrstva je vrstva luminofórnych častíc, ktoré emitujú určitú (požadovanú) farbu, na ktorej je natlačená dielektrická vrstva, ktorá slúži ako izolant. Posledná je zadná strieborná alebo uhlíková elektróda, ktorá nie je transparentná [3].

Vnútoraná štruktúra, najmä emitujúcej vrstvy, je viac zložitá. Obsahuje jednak častice luminofóru, ako aj zložky väzbovej fázy, typicky organický polymér s vhodnou dielektrickou konštantou. Jednotlivé zrníčka sú od seba izolované a preto v aktívnej vrstve neprechádza prúd. Všetky elektronické efekty, vrátane luminiscencie, sa musia v AC-EL odohrať vnútri jednotlivých zrníčok práškovej vrstvy [3].



Obr. 1: Štruktúra AC-EL luminiscenčného panelu, [3]



Obr. 2: Mikroskopická štruktúra prierezu AC-EL panelu zhotovená elektrónovým mikroskopom, [3]

Na Obr. 2 je vidieť mikroskopickú štruktúru prierezu AC-EL panelu. Dielektrická vrstva je hrubšia ako obvyklých 20 μm , ale je na nej dobre vidieť granulovitú štruktúru. Dobre je vidieť typický problém: častice fosforu sú takmer rovnako veľké ako emitujúca vrstva, a hustota častočiek fosforu v tejto vrstve je malá a nepravidelná. Hrúbka luminiscenčnej vrstvy nemôže byť zredukovaná a teda limituje hrúbku systému ako celku [3].

2.3 Luminofóry

Najdôležitejšími luminofórmami sú pevné anorganické materiály s nemolekulárnou štruktúrou, čo sú kryštalické látky. Luminiscenčné vlastnosti kryštalických luminofórov sú spôsobené defektami a nečistotami v kryštalickej mriežke. Prirodzené defekty (vakancie a intersticiály) sú dôsledkom tepelnej indukcie pôsobiacej na stechiometriu v roztoku. Nečistoty spôsobené dopovaním materiálu inou látkou, ktoré zvyšujú luminiscenciu, sa nazývajú aktivátory [7].

ZnS (sulfid zinočnatý)

V takmer všetkých komerčných jednotkách dominuje ako luminofór ZnS. Je schopný emitovať farby od modrej po červenú, ale výber farby je limitovaný. Záleží na tom, akým prvkom je dopovaný (ZnS:Cu,Cl emituje pri 450 nm, ZnS:Cu, Al pri 540 nm, ZnS:Cu, Mn, Al pri 590 nm, ZnS:Cu pri 690 nm.). Obzvlášť náročné je generovanie stabilného bieleho svetla. Buď musia byť zmiešané oranžové a modré fosfory, alebo modrý alebo zelený žiarič musí byť skombinovaný s fluorescenčným farbivom, ktoré generuje potrebné vlnové dĺžky.

V oboch prípadoch je však svetlo pomerne slabé, ale väčším problémom je, že údržba odlišných fosforov v zmesi je rôzna, a preto sa farba emitovaného svetla s postupom času zmení. Preto je dôležitý výber fosforu s vysokou životnosťou [8].

Životnosť ZnS fosforu závisí čiastočne na stabilite jeho komplikovanej vnútornej štruktúry, ale taktiež veľmi na interakciách s okolím a na elektrických podmienkach. Vysoké frekvencie a vysoké striedavé napätie sú najviac škodlivé faktory. Vlhkosť, prenikajúca do emitujúcej vrstvy, vedie k rozkladu častíc ZnS, končí generáciou samotného zinku, čo vysvetľuje častú šedivú farbu po dlhšej dobe prevádzky [3].

Rozhodujúcim faktorom pre intenzitu EL je veľkosť častíc a kryštalinita fosforu. Je známe, že kryštalinita a veľkosť kryštálov má vplyv na dráhu a rýchlosť letu (balistické vlastnosti) elektrónov v ZnS, ako aj na zlepšenie svetelného výkonu zariadenia. EL zariadenie, ktoré obsahovalo fosfor s priemernou veľkosťou častíc 20 μm , vykazoval lepšiu luminiscenciu v porovnaní s panelom, kde častice aktívnej vrstvy boli v priemere 25 μm [9].



Obr. 3: Častica fosforu (ZnS), [10]

Dopované ZnS

ZnS je veľmi efektívnym luminiscenčným materiálom a dopovaný Cu priťahuje veľkú pozornosť ako zeleno-modrá emitujúca aktívna vrstva. Mikroštruktúra filmu, koncentrácia dopantu a spôsob začlenenia Cu do štruktúry ZnS, ktoré sú definované depozičnou technikou a konečnou úpravou materiálu, ovplyvňujú prevádzkové parametre tenkovrstvých zariadení. Dôležitosť začlenenia Cu^+ do podštruktúry ZnS vedie k existencii jednomocného opačného náboja, ako napr. Cl^- (Al^{3+} alebo Ga^{3+}). ZnS kryštály majú štruktúru sfaleritu, ktorá je viac stabilná pri nízkych teplotách, alebo štruktúru Wurtzitue. Normálna teplota fázovej premeny je 1 020 °C, ale obe tieto štruktúry dokážu existovať pri teplote okolia. Bolo dokázané, že pre práškové elektroluminiscenčné zariadenia by mal aktívny materiál obsahovať štruktúry sfaleritu ako aj Wurtzitu v optimálnom pomere [11], [12].

Pripravený panel ZnS:Cu, v závislosti od koncentrácie Cu v tomto luminofóre, spôsobuje zmenu farby emitovaného svetla z modrej na zelenú. Pri zmene obsiahnutého halidu z Cl na Br je emitované svetlo hlavne modré. Farbu emitovaného svetla ovplyvňuje koncentrácia halidu alebo obsiahnutého prechodného kovu, avšak bez Cu nie je elektroluminiscencia pozorovaná. Ióny rôznych prechodných kovov (Cu^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+) v ZnS dávajú rôznu farbu emitovanému svetlu [10], [13].

V súčasnosti sa upriamuje pozornosť na vývoj materiálov, ktoré emitujú biele svetlo namiesto konvenčných fluorescenčných lúčov. V týchto luminiscenčných materiáloch sa tradične používajú tri rôzne luminofóry, pozostávajúce z emisie modrého, zeleného a červeného svetla. Úspešne syntetizované boli luminofóry emitujúce biele svetlo ZnS:Mn, Cu, Cl s dvojistou fázou kubickú a hexagonálnu štruktúru, pričom sa mení koncentrácia dopovanej látky. Takéto luminiscenčné jednotky vykazujú biele svetlo pri emisii. So vzrastom koncentrácie Mn a Cu iónov klesá intenzita modrého a zeleného svetla a narastá intenzita žltého svetla. Pri zvyšovaní napätia narastá intenzita modrého a žltého svetla [14], [15].

2.4 Dielektriká

Funkcia dielektrickej vrstvy je jednak ochrana proti skratu a iskreniu a takisto ako biely reflektor, ktorý sústreďuje svetelný výstup na prednú stranu zariadenia. Aby nebolo oslabené elektrické pole v mieste emitujúcich častíc, vrstva musí byť čo najtenšia, a musí mať čo najvyššiu hodnotu permitivity. Pri aplikácii vrstiev na elektroluminiscenčné fólie je potrebné,

aby aplikovaný materiál bol vo forme pasty. Musí mať jednotné vrstvy a takisto nesmie reagovať na zmenu teploty [3].

Ako dielektrikum sa v AC-EL používa takmer výhradne BaTiO_3 . Tento materiál má dlhú tradíciu ako feroelektrikum, teda materiál s vysokou relatívnou permitivitou. Materiál je dostupný v rôznych kvalitách; typická veľkosť častíc je 200-1 000 nm. Dielektrické správanie BaTiO_3 závisí na metóde prípravy materiálu, procese a výslednej morfológii, pretože dochádza k zmenám v kryštalickej štruktúre pri približne 270 K a 180 K. To je zvlášť dôležité pri príprave práškových materiálov [3].

2.5 Elektródy

Pretože zadná elektróda nemusí byť transparentná, používajú sa kovové alebo uhlíkové prášky, natlačené na vrstvu aktívneho materiálu a dielektrika. Často používaným materiálom je striebro. Pretože striebro má vysokú stabilitu voči vzduchu a má najlepšiu vodivosť, častice striebra sú široko používané na zhotovovanie vodivých obrazcov v elektrických zariadeniach. Druhou variantou je uhlík, ale jeho použitie je limitované jeho nízkou vodivosťou. Vo výsledku sa pre komerčné aplikácie používajú iba striebro a uhlík. Pre väčšie plochy, kde je dôležitá vysoká vodivosť sa používa strieborná elektróda, pretože vodivosť limituje homogenitu elektrického poľa aktívnej vrstvy a teda aj homogenitu svetelnej emisie. Pri malých plochách je použitie uhlíkovej zadnej elektródy postačujúce. Pre priehľadné zariadenia môže byť kovová elektróda vytlačená vo forme tenkých pásikov alebo mriežky [3], [16].

Predná elektróda je tvorená transparentným materiálom. ITO ako predná elektróda je pomerne drahé, využíva obmedzené zdroje (indium), ktoré sa používa vo veľkoplošných displejoch a organických fotovoltaiických príslušenstvách. Pasty s nano-ITO-časticami môžu byť použité pre výrobu postranne štruktúrovaných predných elektród pomocou tlačiarenských techník, a to môže spotrebu výrazne znížiť. Ďalšie alternatívy, ktoré by mohli nahradiť ITO ako transparentnú elektródu sú stále vo vývoji [3].

Jednou z možností je použitie PEDOT:PSS poly(3,4-etyldioxythiophen)polystyrén sulfonátu. Na Univerzite Brunel v Londýne boli pripravené obojstranné luminiscenčné panely, s použitím ITO neneseným na PET a ako pomocná elektróda bol použitý PEDOT:PSS poly(3,4-etyldioxythiophen)polystyrén sulfonát, prípadne bol použitý pre obe elektródy. Obe vrstvy boli spojené silikónom s obsahom fosforu, aby elektródy držali pohromade. V tomto prípade luminiscenčného panelu nebola použitá vrstva dielektrika [10].

Vďaka príchodu grafénu a oxidu grafénu, ako materiálov s potenciálnym použitím v elektronike, môže vzniknúť v budúcnosti celkom nové riešenie pre elektródové systémy. Zatiaľ je mnoho chemických spôsobov, ako získať rôzne varianty grafénu. Prvá funkčná elektróda bola vyrobená na základe oxidu grafénu, napríklad v solárnych článkoch. V súčasnosti je záujem zameraný na rôzne vodné disperzie grafénu, čo by mohlo viesť k vzniku tlačených transparentných elektród [17], [18].

2.6 Tlačená elektronika

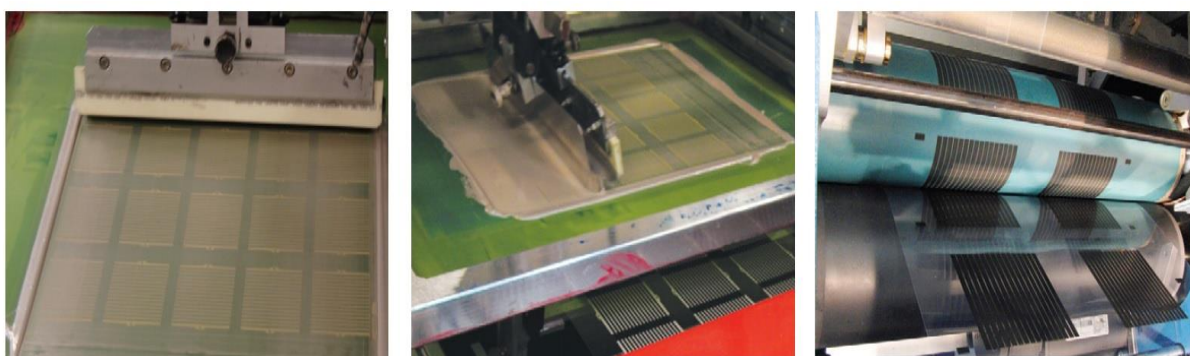
Aplikácia elektroniky na bežné substráty, ako sú papier, fólie a textil, s použitím štandardných tlačových techník, je relatívne nová technológia. Z toho dôvodu je tlačená elektronika záujmom viacerých oblastí, ako sú tranzistory, variabilné displeje, rady elektronických solárnych článkov, vysokofrekvenčné identifikátory (RFID) alebo flexibilné batérie. Je alternatívou ku klasickej elektronike na bázy Si, založenej na litografických metódach. Aktívne materiály (anorganické, organické aj hybridné) sú nanosené na sklenené alebo polymérne substráty niektorou z tlačových techník. Tlač väčšinou používa všeobecný tlačový prístroj vhodný pre definovanie vzorov na materiál, akým je aj sieťotlač. Elektricky funkčné, elektronické alebo optické materiály sú nanosené na substrát, a vytvárajú tak aktívne alebo pasívne zariadenia. Tlačená elektronika poskytuje viaceré výhody v porovnaní s tradičnými procesmi. Tieto techniky sú vhodné pre roll-to-roll procesy a vytvárajú možnosť tlačiť na veľké plochy a produkcie vo veľkých množstvách a rýchlostiach. Výber tlačovej techniky je kľúčový pre dosiahnutie dobrých výsledkov a bude veľmi záležať na materiály, ktorý bude používaný a na rozmerových a funkčných požiadavkách, ktoré treba splniť [16], [19].

2.7 Sieťotlač

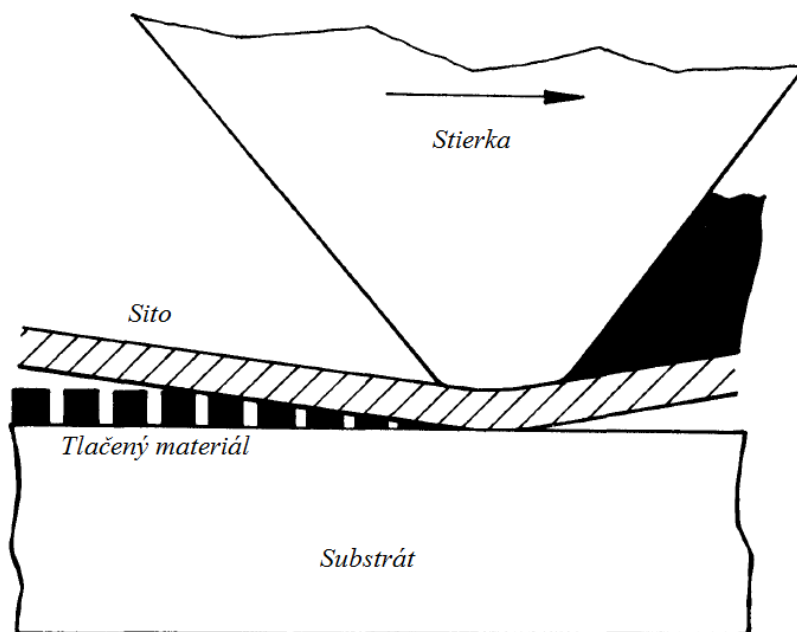
Sieťotlač je metóda, ktorá dovoľuje formovanie hrubej mokrej vrstvy a hrubého suchého filmu, ktoré môžu byť použité pre tlačené elektródy, kde je potrebná vysoká vodivosť. Typická hrúbka mokrej vrstvy je v rozsahu 10 – 500 μm . Existujú dve metódy sieťotlače a to plošná tlač a rotačná tlač. Fotografie techník je možno vidieť na Obr. 4. Výhody plošnej tlače sú, že sito je pomerne lacné a je možné medzi tlačou jednotlivých vrstiev urobiť potrebné úpravy parametrov tlače. Pri práci v laboratóriu je to veľkým prínosom. Pri masovej produkcii je výhodou, že je možné tlačiť na veľké plochy (na ploche 10 m^2). Táto technika je vhodná pre tlač zadných a predných elektród pre polymérne solárne články, ale takisto pre tlač aktívnych vrstiev fosforu AC-EL [20].

Rôzne parametre sieťotlače majú rôzny efekt na kvalitu jednotlivých tlačенých vrstiev. Hrúbka vrstvy získaná sieťotlačou závisí od mnohých parametrov: tuhosť a sklon stierky, uhol stierky počas tlače, tlak stierky na sito, parametre sita (hrúbka sieťoviny, hustota vlákien), vzdialenosť medzi sitom a podkladom (výška odtrhu), rýchlosť tlače, viskozita materiálu atď. V poloautomatických a automatických tlačových prístrojoch možno hrúbku ovplyvniť presným nastavením parametrov tlače: uhlu stierky, tlaku stierky a hodnotu odtrhu [21].

Základným konceptom sieťotlače je, že atrament je pretlačený kontrolovaným spôsobom prostredníctvom ôk v site a deponovaný na substrát. Tento proces je vykonávaný pomocou pružnej stierky, ktorá tlačí materiál cez sito. Proces je zobrazený na Obr. 5 [22].



Obr. 4: Plošná tlač striebornej pasty (vľavo, v strede). Fotografia rotačnej tlače na polyesterovú fóliu (vpravo), [20]



Obr. 5: Princíp procesu sieťotlače, [22]

Parametre, ktoré sa dajú meniť a môžu ovplyvniť kvalitu panelu:

Rýchlosť

Rýchlosť, akou stierka pracuje, ovplyvňuje homogenitu vytlačenej vrstvy. U materiálov , ktoré majú veľkú viskozitu, je potrebná menšia rýchlosť stierky. Pasta je tak dlhšie v kontakte so sitom a má teda viac času prejsť cez oká sita. Naopak, u menej viskózných roztokov môže byť rýchlosť stierky väčšia, pretože takýto roztok ľahšie prejde cez sito aj v prípade, že je s ním len v krátkom kontakte [22].

Viskozita

V ideálnom prípade by viskozita atramentu mala byť dostatočne nízka na to, aby sa ľahko prúdilo cez sito, ale dostatočne vysoká, aby sa zabránilo bočnému toku po deponovaní na substrát. Tekutiny, ktoré vykazujú tento druh správania – sú extrémne viskózne ale pomerne ľahko tečú, sa nazývajú pseudoplastické [22].

Výška odtrhu

Výška, v akej je sito nad vzorkou. Výška odrthu sa líši pre rôzne materiály. Čím vyšší je odtrh, tým prudšie sa sito odtrhne od podložky. Materiál sa preto menej rozmaže po tom, ako sito vystúpi nahor [22].

Sila stierky (prítlak)

Sila stierky je zvyčajne aplikovaná pneumatickým tlakom alebo tlakovými pružinami. Pretože aplikovaná sila je rovnomerne rozložená cez substrát, elastická deformácia na špičke stierky a tým aj plocha, na ktorej pôsobí, priamo súvisia so šírkou substrátu [22].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiály

Transparentná ITO elektróda (ITO film - F2071018D1), fosfory založené na ZnS (blue - C2061027P15; orange - C2070126P4), dielektrikum BaTiO₃ (D2070209P6) a strieborná elektróda (C21310114D3), boli využité na prípravu AC-EL panelu. Fosfory, dielektriká a elektródy, ktoré boli použité v tejto práci boli dodané firmou GWENT GROUP Advanced materials systems.

Pre tlač panelov boli použité sklenené sklička alebo flexibilný polymér PET (polyethylén tereftalát), pokryté vrstvou ITO elektródy. Substráty pokryté vrstvou ITO boli vložené do vody s tenzidom a boli umiestnené do ultrazvuku na približne 5 minút. Substráty boli potom premiestnené do destilovanej vody a naposledy do IPA. V oboch prípadoch boli znova niekoľko minút v ultrazvuku. Týmto spôsobom bol substrát zbavený mastnôt, organických nečistôt aj nečistôt zo vzduchu. Následne bol substrát vyfúkaný vzduchom a pripravený na tlač.

Sieťotlač

Všetky vrstvy elektroluminiscenčného panelu boli pripravené pomocou sieťotlače RokuPrint SD05 GmbH so sitom s hustotou 61 vláken na centimeter. Táto hrúbka bola odporúčaná výrobcom tlačových pást.

Mikroskop

Štruktúra a takisto kvalita jednotlivých pripravených vrstiev bola pozorovaná pomocou optického mikroskopu. Pomocou fotoaparátu Nikon Eclipse E200 boli zhotovené fotografie pripravených vrstiev.

Profilometer

Profilové vlastnosti vrstiev boli premerané na profilometri Dektak XT. Bola využitá ihla s priemerom hrotu 12,5 µm a silou prítlaku 5 mg.

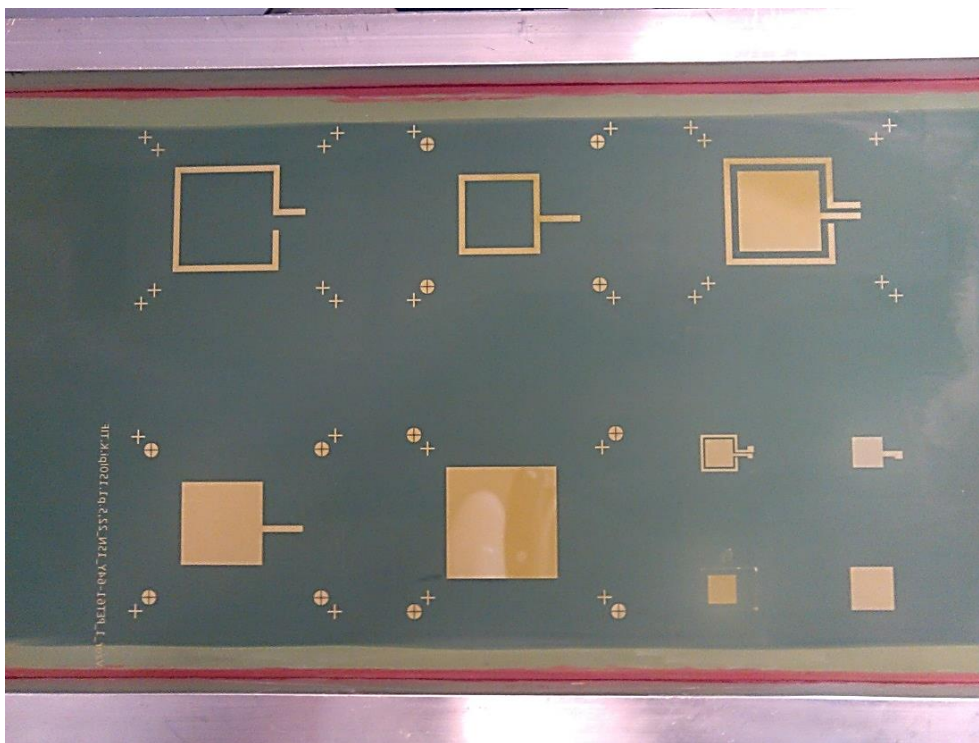
Prístroje pre optimalizáciu optoelektrických vlastností

Pre charakterizáciu elektrických vlastností pripravených panelov bol použitý generátor striedavého napätia Tetronic AFG 3021 B a osciloskop Tektronix TBS 2000. Pre meranie spektrálnych vlastností bol použitý spektrometer Maya 2000 Pro, s optickým vláknom s priemerom 400 µm.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIE

Táto práca sa zaoberá zistením vplyvu zmeny parametrov sieťotlače na výsledné vlastnosti tlačeného elektroluminiscenčného panelu. Pre zistenie vplyvu zmeny parametrov sieťotlače bolo najskôr nutné charakterizovať jednotlivé vrstvy. Bolo potrebné nájsť vhodné parametre sieťotlače, najmä, aby hrúbka vytlačenej vrstvy bola čo najnižšia a zároveň, aby sa eliminovali nežiadúce javy (skraty spôsobené nehomogenitou, nehomogénna emisia svetla, a podobne. Preto boli prevedené experimenty, v ktorých boli rôzne menené parametre sieťotlače.

Polyesterové sito malo hustotu 61 vlákien na cm. Fotografia sita, s ktorým sa pracovalo je uvedená na Obr. 6. Bolo k dispozícii veľké množstvo sít s rôznymi vzormi s rozličnou veľkosťou a tvarmi. U luminiscenčného panelu je dôležité, aby sa jednotlivé vrstvy správne prekrývali, najmä, aby sa predná a zadná elektróda nedotýkali a nedošlo tak ku skratu. Preto bolo potrebné ako prvú pripraviť šablónu, podľa ktorej sa vždy vrstvy zameriavali. Samotné zhotovenie štandardného elektroluminiscenčného panelu zahrňovalo štyri kroky, v každom kroku bola vytvorená jedna vrstva.



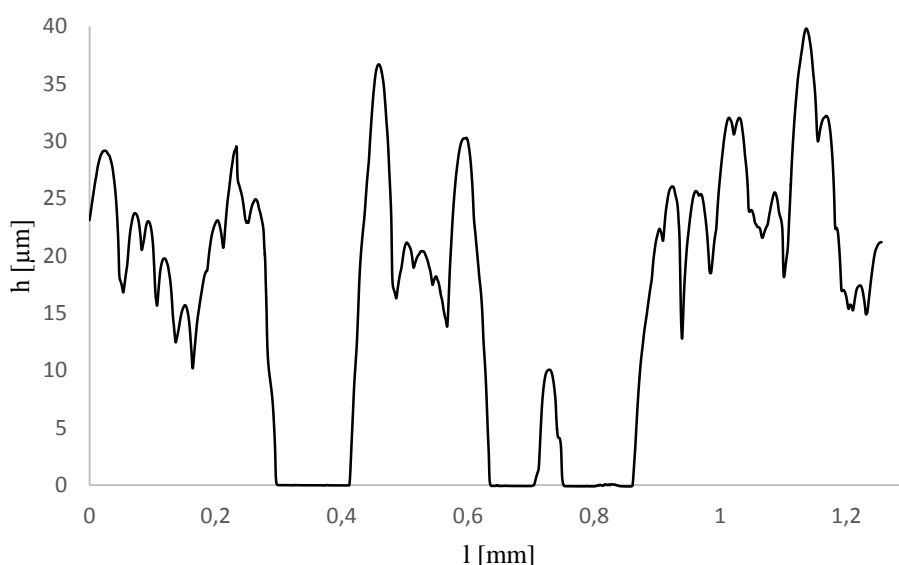
Obr. 6: Fotografia polyesterového sita

4.1 Tlač luminiscenčnej vrstvy ZnS

ZnS je prvá vrstva. Je to aktívna vrstva, ktorá vydáva elektroluminiscenciu. K dispozícii boli štyri rôzne atramenty, s rozdielnym dopantom, ktoré ovplyvňuje emitovanú farbu panelu. U tejto vrstvy bolo žiadúce, aby rovnomerne pokrývala prednú elektródu. ZnS pasta je rozpustná v 2-ethoxyethanole. Po vytlačení bola vrstva vytvrdzovaná na vyhrievacej doske. Hrúbka vrstvy, daná výrobcom pre fosfory je 35 μm .

Na Obr. 7 je vidno záznam z profilometru prvej vytlačenej vrstvy ZnS. Parametre sieťotlače boli nastavené na minimálnu rýchlosť ($0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), výšku odtrhu 2 mm. Prítlak bol nastavený tak, že stierka dosadla na sito a potom bola manuálne znížená vzdialenosť stierky od sita o 0,5 mm.

Priemerná hrúbka výslednej vrstvy je $(23\pm 3) \mu\text{m}$. Na Obr. 7 je ale vidno značnú nehomogenitu vrstvy. Práve u vrstvy aktívneho materiálu bolo náročné dosiahnuť takých parametrov sieťotlače, aby vrstva rovnomerne pokrývala ITO elektródu. Sú vidieť nehomogenity vrstvy, ktoré odpovedajú jednotlivým zrnám. Preto boli parametre tlače ďalej optimalizované.



Obr. 7: Prvá vzorka ZnS

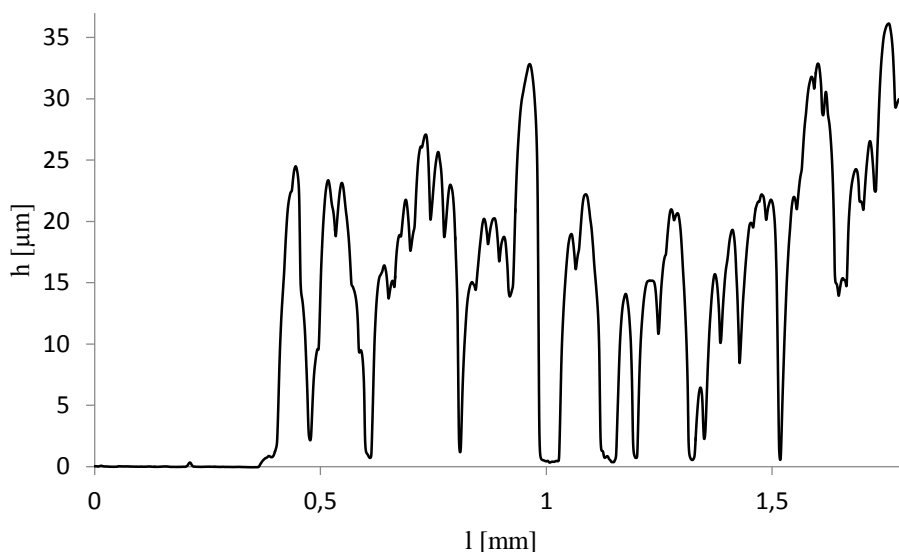
4.1.1 Zvýšenie odtrhu (plastový substrát)

Prvým parametrom sieťotlače, ktorý bol zmenený bola výška odtrhu sita od podložky z 2 mm na 3 mm. Rýchlosť stierky bola $0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, prítlak 0,5 mm. Celkom bolo pripravených 6 vzoriek na plastový substrát s ITO elektródou, z čoho 2 vzorky mali výšku odtrhu 2 mm,

u zvyšku bola výška odtrhu nastavená na 3 mm. Pre porovnanie kvality vrstiev s upravenou výškou odtrhu bola použitá referenčná vzorka, ktorá bola dodaná firmou GWENT Group.

Ako vidieť na Obr. 8, zvýšenie odtrhu nezlepšilo výslednú kvalitu vrstvy. Povrch je značne nehomogénny, hrúbka aktívnej vrstvy by mala byť približne 35 μm , ale u tohto vzorku je priemerná hrúbka vrstvy 21 μm . Podľa toho je jasné, že vrstva bola zle vytlačená a nespĺňa podmienky pre správny chod zariadenia.

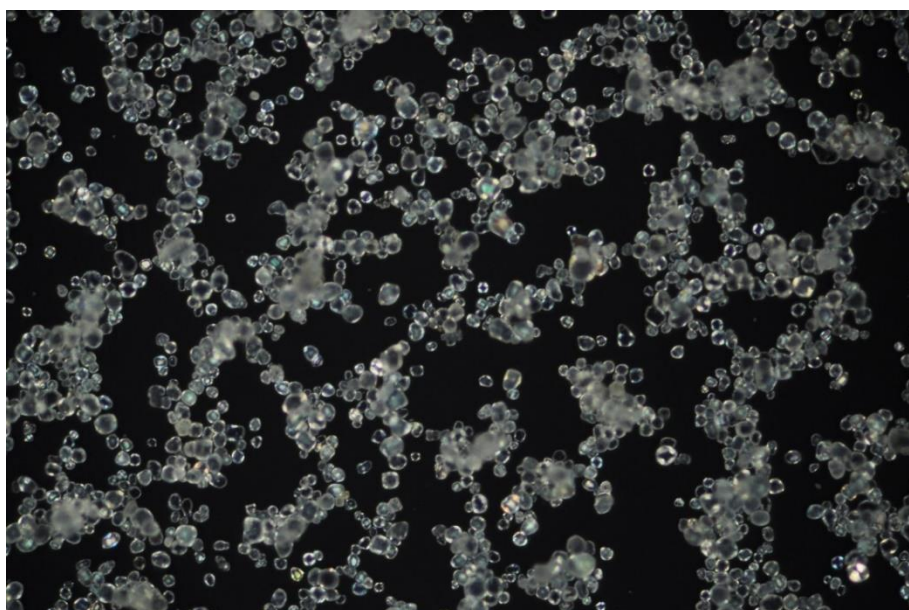
Pomocou fotoaparátu s optickým mikroskopom boli zhotovené mikrofotografie týchto vrstiev. Pre porovnanie boli spravené snímky referenčnej vzorky a snímky niektorých z pripravených šiestich vzoriek. Na Obr. 9 je vidieť výrazný rozdiel v kvalite vrstvy oproti Obr. 10. Je viditeľné, že väčšina materiálu neprešlo cez sito, aktívna vrstva len v určitých miestach pokrýva ITO, v zbytku sú miesta nepokryté aktívnym materiálom a je viditeľný substrát. Môžeme teda povedať, že zvýšenie odtrhu sita od podložky nezlepšilo vlastnosti pripravenej aktívnej vrstvy.



Obr. 8: ZnS na plastovom substráte



Obr. 9: Mikrofotografia referenčnej vzorky

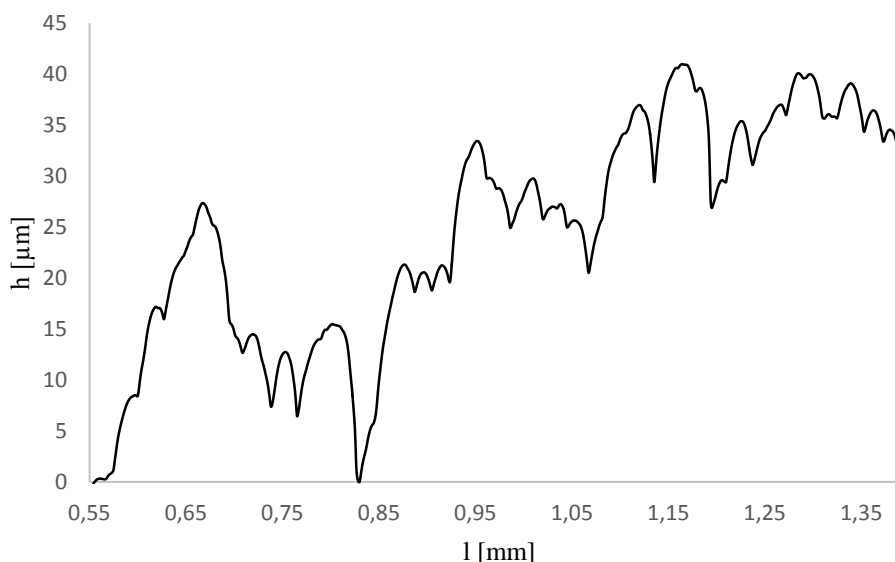


Obr. 10: Mikrofotografia vrstvy ZnS na plastovom substráte

4.1.2 Zmena prítlaku

Dôležitou úpravou bolo nastavenie presného prítlaku. V dôsledku vyššej viskozity tlačovej pasty ZnS je potrebná väčšia prítlaková sila na pretlačenie materiálu cez sito. Pre vrstvu ZnS sme zvýšili prítlak na 1,5 mm pod rovinu sita. Pretože ani samotné zvýšenie prítlaku neposkytlo homogénne vrstvy, použili sme u vrstvy ZnS predtlač. Namiesto toho, aby sme pastu naniesli na sito a následne spustili tlačový proces, bola pasta pred samotnou tlačou

rozotrená na tlačový vzor. Vďaka tomu pasta lepšie prenikla medzi oká sita, a vo výsledku sa tak lepšie pretlačila na substrát. Priemerná hrúbka takto pripravenej vrstvy fosforu na Obr. 11 je 31 μm .



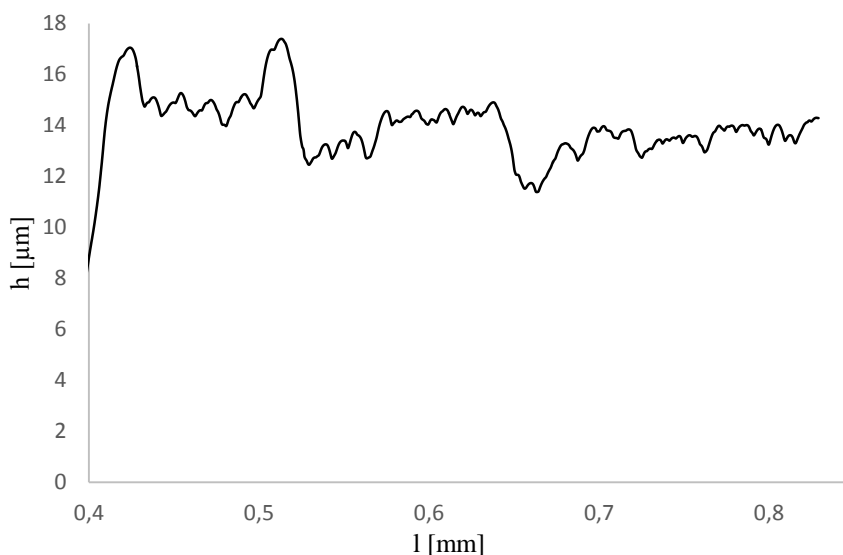
Obr. 11: ZnS s upraveným prítlakom a predtlačou

4.2 Tlač dielektrickej vrstvy BaTiO_3

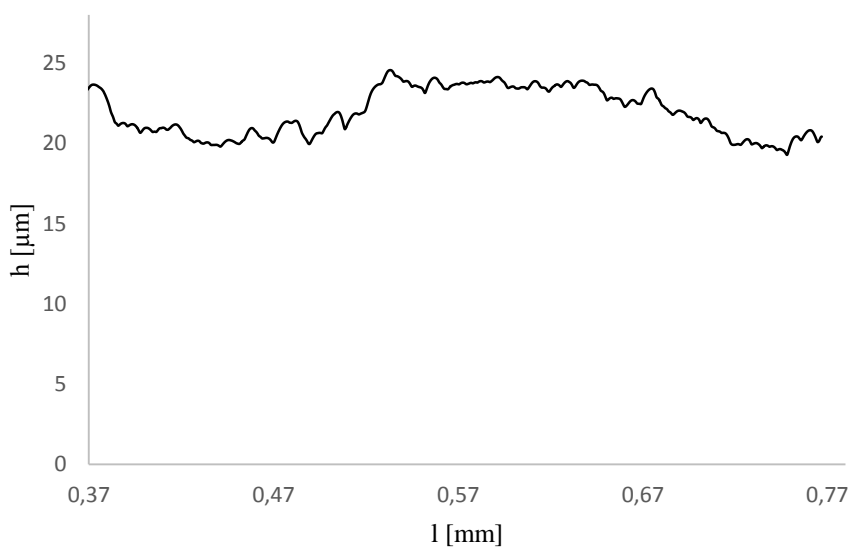
Ďalšou tlačenou vrstvou bol izolant, titaničitán barnatý. Hrúbka tejto vrstvy závisí najmä na izolačných požiadavkách. Je dôležité, aby izolačná vrstva bola homogénna a neobsahovala diery a pritom mala čo najmenšiu hrúbku. Pre nami používanú pastu by sa jej hrúbka mala pohybovať okolo 13 μm . Aby vrstva neobsahovala defekty, výrobca odporúča tlačiť dve vrstvy na seba. Akonáhle prvá vrstva BaTiO_3 zaschla, bola vždy pripravená ďalšia vrstva dielektrika. Hrúbka dvojitej vrstvy dielektrika bola výrobcom udaná na 20 μm . U tejto vrstvy je kladený veľký dôraz na homogenitu a dodržanie požadovanej hrúbky. V prípade nerovnomerne hrubej vrstvy dielektrika môže dôjsť k prerazeniu vrstvy vplyvom veľmi silného elektrického poľa a ku skratu zariadenia.

Tlač dielektrickej vrstvy nebola tak problematická ako tomu bolo u vrstvy aktívneho materiálu. Už pri prvých pokusoch bolo zjavné, že vrstva je homogénna a pri profilometrických meraniach bolo potvrdené, že hrúbka vrstvy sa pohybuje v blízkosti hodnôt daných výrobcom. V snahe ešte zlepšiť kvalitu danej vrstvy bol menený prítlak stierky na sito. Najlepších výsledkov bolo dosiahnutých pri nastavenom prítlaku 0,5 mm pod rovinou sita.

Zmena prítlaku na 0,5 mm bola dostačujúca, aby výsledná vrstva bola homogénna a jej hrúbka odpovedala hodnotám, ktoré boli dané výrobcom. Jedna vrstva dielektrika uvedená na Obr. 12 mala priemernú hrúbku $(12,9 \pm 0,9) \mu\text{m}$. Hrúbka dvojitej vrstvy dielektrika bola $(21,0 \pm 1,1) \mu\text{m}$. Grafické zobrazenie je na Obr. 13.



Obr. 12: Jedna vrstva dielektrika s upraveným prítlakom



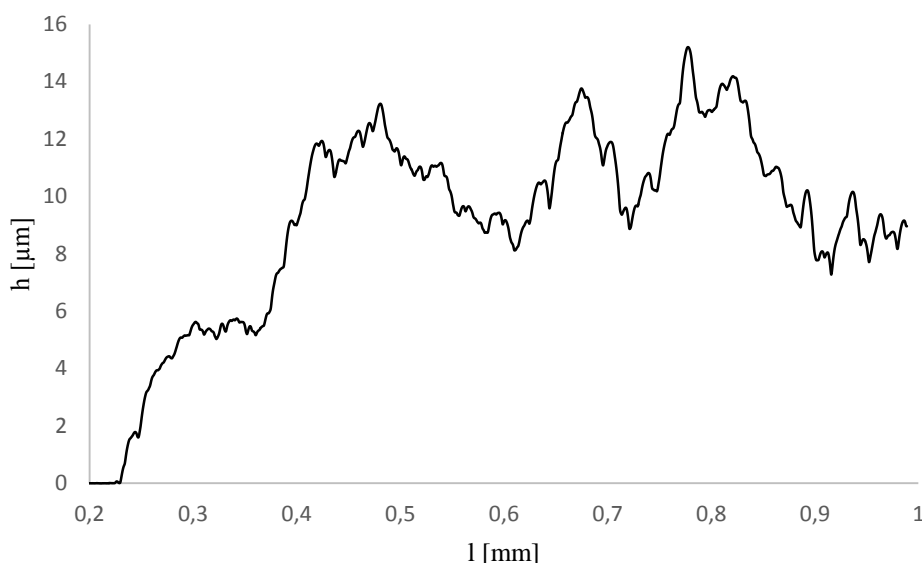
Obr. 13: Dvojité vrstvy dielektrika s upraveným prítlakom

4.3 Tlač zadnej elektródy

Poslednou vrstvou bola zadná, v tomto prípade strieborná elektróda. U tejto vrstvy bolo nutné precízne zameranie tak, aby sa v žiadnom mieste nedotýkala prednej elektródy. V opačnom

pripade by došlo ku skratu a zariadenie by sa tým pádom stalo nefunkčným. Hrúbka tejto vrstvy je asi 10 μm .

Zmena rýchlosti stierky, či zmena výšky odtrhu od podložky, nemali na kvalitu panelu pozitívny vplyv. Takisto ako u predošlých vrstiev, významnú rolu pre homogenitu vrstvy hralo nastavenie správneho prítlaku. Po viacerých skúškach sa ako vrstva striebornej elektródy s najlepšimi vlastnosťami javila tá, u ktorej bol prítlak nastavený na 1 mm pod rovinu sita. Optimálne vlastnosti potvrdilo profilometrické meranie, kde hrúbka vrstvy zadnej elektródy bola 10,8 μm .



Obr. 14: Vrstva striebornej elektródy s upraveným prítlakom

4.4 Optimalizácia optoelektrických vlastností

Pre optimálnu funkciu elektroluminiscenčného panelu je nutné, aby elektrické pole, ktoré spôsobuje excitáciu elektrónov, bolo homogénne a aby malo čo najväčšiu intenzitu. Intenzita elektrického poľa závisí na homogenite vrstiev a takisto na priloženom napätí a na vzdialenosti elektród. Elektrické pole sa zvyšuje so skracovaním vzdialenosti elektród. Preto je potrebné optimalizovať hrúbky vrstiev tak, aby boli čo najmenšie a pritom aby neobsahovali defekty. Z toho dôvodu boli prevedené skúšky, v ktorých boli menené hrúbky vrstiev pomocou rôzneho počtu pretlačí. Bola pripravená rada vzoriek luminiscenčných panelov s rôznym počtom vrstiev fosforu a dielektrika, uvedených v Tab. 1.

Tab. 1: Počet jednotlivých vrstiev tvoriacich luminiscenčný panel pre rôzne vzorky

Číslo vzorky	Počet vrstiev			
	ITO	ZnS	dielektrikum	Ag elektóda
1	1	2	2	1
2	1	3	2	1
3	1	4	2	1
4	1	1	1	1
5	1	1	3	1
6	1	1	4	1
Referenčná vzorka	1	1	2	1

Do vyhodnotenia experimentu nebola zahrnutá vzorka číslo 1 s obsahom dvoch vrstiev fosforu aj dielektrika, pretože vzor bol zle vytlačený a došlo ku skratu už pri nízkom pracovnom napätí a frekvencii. Ako referenčná vzorka bol použitý elektroluminiscenčný panel, ktorý obsahoval štandardný počet vrstiev daný výrobcom (jedna vrstva fosforu a dve vrstvy dielektrika).

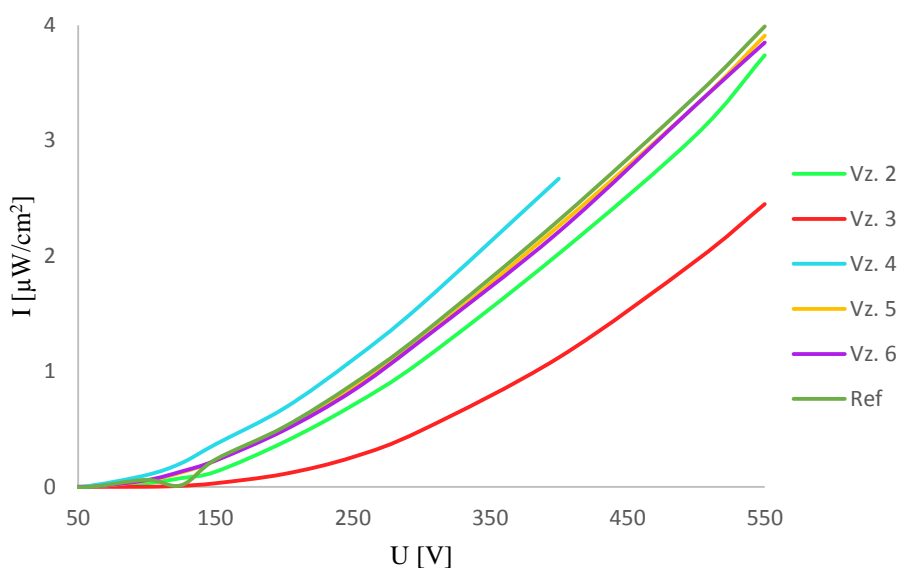
Jednou z úloh bolo optimalizovať počet vrstiev fosforu a dielektrika tak, aby výsledný luminiscenčný panel mal čo najväčší svetelný výkon I [$\mu\text{W}/\text{cm}^2$] pri minimálnom pracovnom napätí.

Zo závislosti svetelného výkonu na napätí na Obr. 15 vidíme, že chovanie luminiscenčného panelu je optimálna u vzoriek 5 a 6, ich chovanie zodpovedá referenčnému vzorku. Tieto vzorky obsahujú jednu vrstvu fosforu, ale rozdielny počet vrstiev dielektrika (tri a štyri). Vykazujú takmer identické chovanie, možno teda povedať, že ku správne chodu zariadenia nie je nutné viac ako tri vrstvy dielektrika. U väčšieho počtu vrstiev sa v dôsledku vyššej hrúbky dielektrika znižuje intenzita elektrického poľa, ale vplyv na svetelný výkon je takmer zanedbateľný. Panely s tromi a viac vrstvami dielektrika by mohli byť využité pri tlači na veľké plochy, a vyrovnáť tak defekty, diery vo vzore.

Svetelný výkon podobný referenčnej vzorke vykazuje aj vzorka 2, s tromi vrstvami fosforu a dvoma vrstvami dielektrika. Pri štyroch vrstvách fosforu je však vo svietivosti zariadenia značný rozdiel. Čím väčší počet vrstiev fosforu, tým sa vlastnosti voči vloženému napätiu zhoršujú. K prevádzke takéhoto panelu by bolo potrebné vysoké napätie, čo by spôsobilo aj zvýšenie nákladov na chod zariadenia. Najväčšiu odlišnosť vidíme u vzorky číslo 3.

Na dosiahnutie požadovaného svetelného výkonu je potrebné väčšie napätie v dôsledku vysokého počtu vrstiev fosforu.

Najvyšší výkon a teda najintenzívnejšiu svietivosť, má vzorka číslo 4, ktorá obsahuje jednu vrstvu fosforu a takisto jednu vrstvu dielektrika. Z toho dôvodu sú si elektródy navzájom bližšie a vzniknuté elektrické pole je preto silnejšie. To je takisto nevýhodou, pretože to robí vzorku málo stabilnou voči vyšším napätiam. Pri napätí 500 V došlo k prepáleniu vzorky. Dielektrikum je teda priveľmi tenké pre toto veľké napätie. V aplikáciách sa ale obvykle používa ako pracovné napätie 100-200 V a pre tieto hodnoty je hrúbka dostatočná.



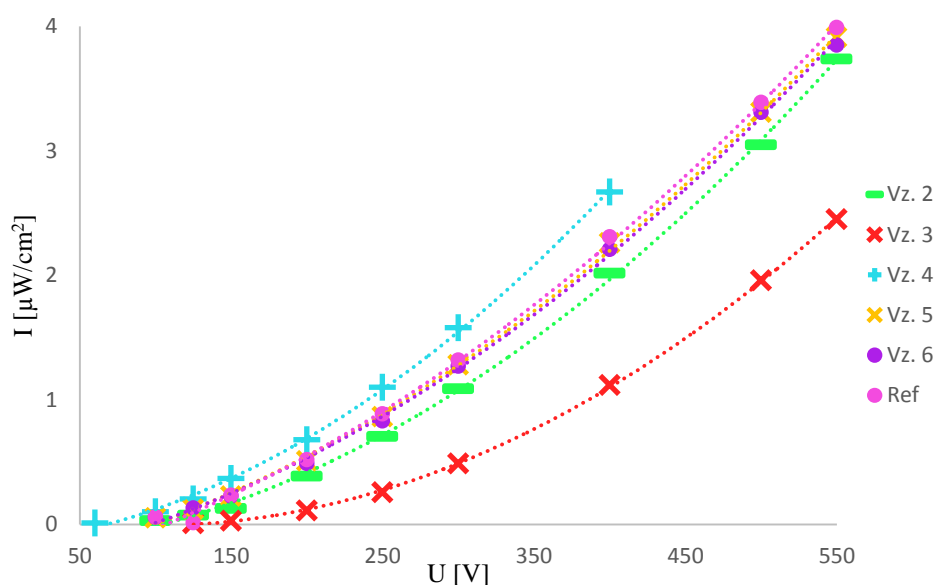
Obr. 15: Závislosť svetelného výkonu na napätí

Výpočet spúšťacieho napätia

Závislosť výkonu na napätí má priebeh polynómu druhého stupňa. Zo závislosti bolo vypočítané spúšťacie napätie pre každú vzorku, výsledky sú uvedené v Tab. 2. Ako u ostatných meraní, najlepšie sa chovala vzorka 4, ako vidíme na Obr. 16. Má najnižšie napätie, ktoré je nutné vložiť na panel, aby začal svietiť. Je tu lepšia konverzia elektrického prúdu na svetelný výkon. Problém by však mohol nastať pri tlači na výrazne väčšie plochy. U tretieho vzorku je nutné výrazne vyššie napätie.

Tab. 2: Vypočítané hodnoty spúšťacieho napätia

Číslo vzorky	Počet vrstiev				Spúšťacie napätie [V]
	ITO	ZnS	dielektrikum	Ag elektóda	
1	1	2	2	1	–
2	1	3	2	1	104
3	1	4	2	1	126
4	1	1	1	1	68
5	1	1	3	1	99
6	1	1	4	1	97
Referenčná vzorka	1	1	2	1	107

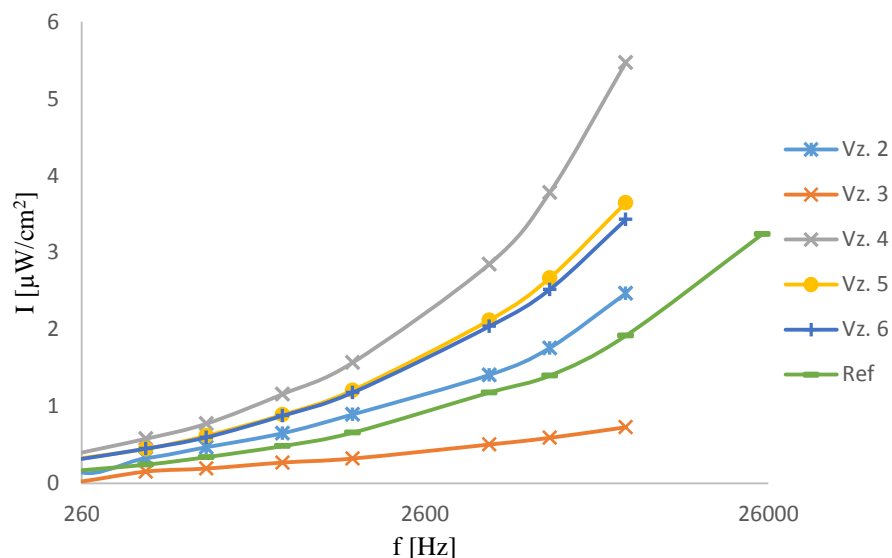


Obr. 16: Závislosť svetelného výkonu na napätí

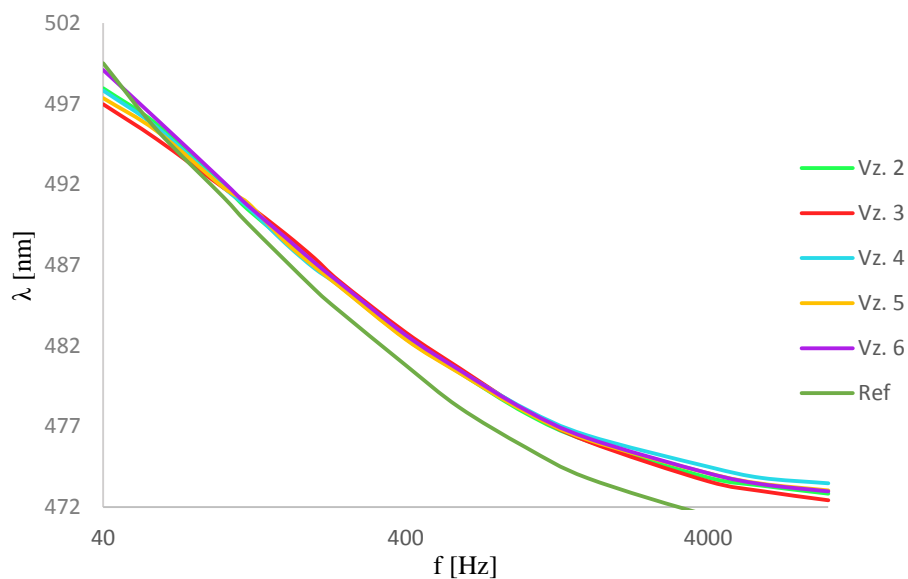
Ďalej bol zisťovaný vplyv použitej budiacej frekvencie na správanie panelov. Pri pracovnom napätí 250 V má najvyšší svetelný výkon v závislosti na pracovnej frekvencii vzorka 4, ako vidieť na Obr. 17. Najbližšie k chovaniu referenčného vzorku má vzorka 2. Vzorky 5 a 6 majú opäť takmer rovnaké vlastnosti. Je zaujímavé, že zmena svetelného výkonu v závislosti na frekvencii je výraznejšia u vzoriek s jednou vrstvou ZnS ako u vzoriek s viacerými vrstvami. Tento rozdiel nie je tak badateľný v prípade závislosti na napätí.

Pri zmene frekvencie dochádza takisto ku zmene maximálnej vlnovej dĺžky vyžarovaného žiarenia. Pri rovnakom vloženom napätí vlnová dĺžka v závislosti na frekvencii rovnomerne klesá u všetkých vzoriek, Obr. 18. Všetky vzorky sa chovajú podobne, počet vrstiev fosforu alebo dielektrika v tomto prípade zariadenie neovplyvňuje. Pri nižších frekvenciách nebola

intenzita emitovaného žiarenia tak silná. Vlnové dĺžky maxima emisie sa pohybovali v oblasti modrého spektra, farba emitovaného žiarenia bola modrozelená.



Obr. 17: Závislosť svetelného výkonu na frekvencii (pri 250 V)

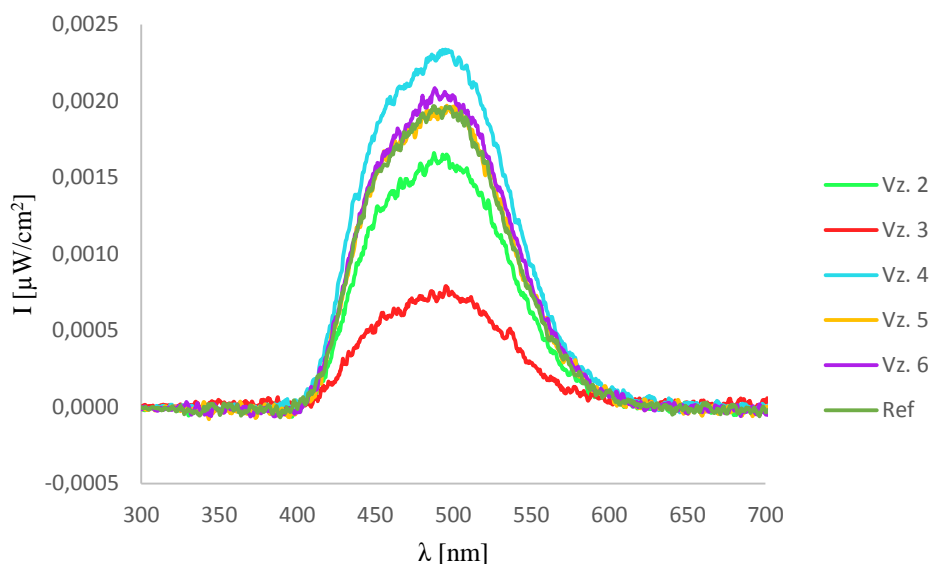


Obr. 18: Závislosť vlnovej dĺžky na frekvencii (pri 250 V)

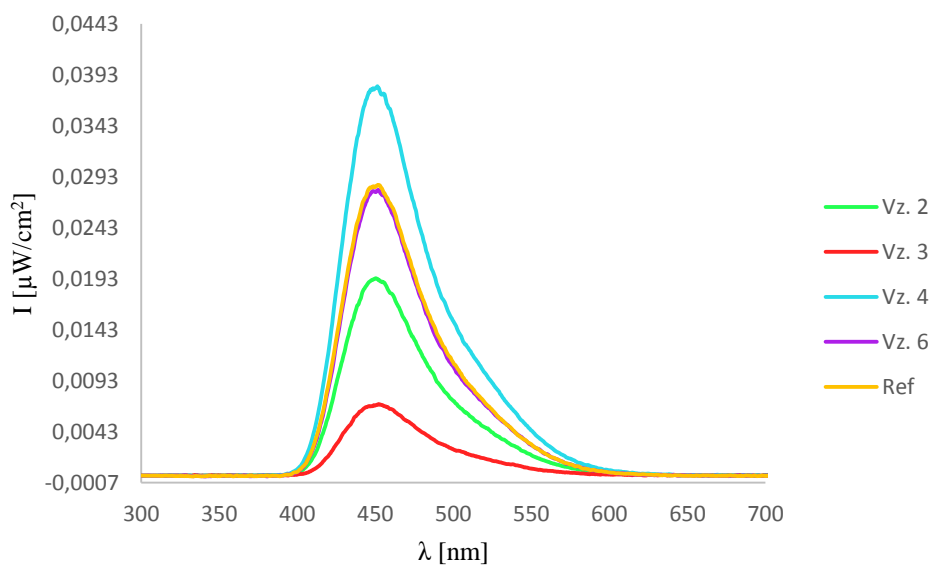
Spektrálne vlastnosti

Ďalej bolo skúmané, aký je vplyv rôzneho počtu vrstiev na spektrálny profil emitovaného žiarenia. Boli premerané vlastnosti vzoriek pri rôznych frekvenciách, na základe čoho boli vynesené emisné spektrá. Spektrá majú pri všetkých frekvenciách rovnaký tvar, mení sa len intenzita. So zvyšujúcou frekvenciou sa zvyšuje aj svetelný výkon. V porovnaní

merania pri 4 000 Hz vidíme väčšie rozdiely medzi maximami svetelného výkonu ako u merania pri 160 Hz. S referenčnou vzorkou korelujú opäť vzorky 5 a 6. Najvyššiu intenzitu pri všetkých frekvenciách vykazuje vzorka 4. Najhoršie vlastnosti pozorujeme u vzorky 3, kde veľký počet vrstiev fosforu zhoršuje vlastnosti panelu.



Obr. 19: Závislosť svetelnej intenzity na vlnovej dĺžke pri 160 Hz

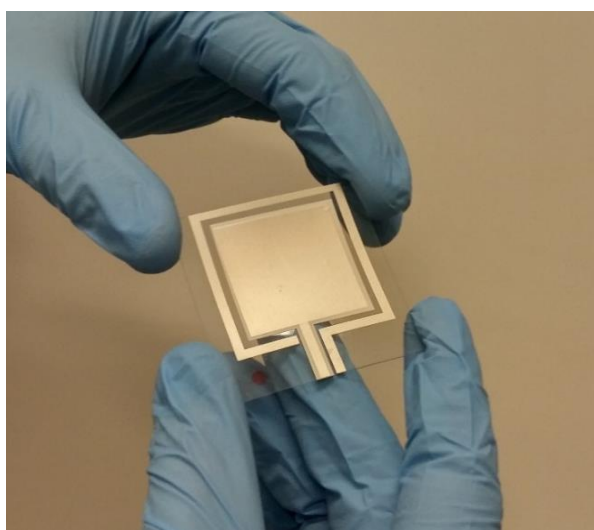


Obr. 20: Závislosť svetelnej intenzity na vlnovej dĺžke pri 4 000 Hz

4.5 Optimalizovaný výrobný postup

Na základe predošlých experimentov a výsledkov bol navrhnutý optimalizovaný výrobný postup. Zariadenie zhotovené nižšie uvedeným postupom vykazovalo najlepšie vlastnosti jednotlivých pripravených vrstiev, a takisto najlepšie optoelektrické/svietivé vlastnosti. Jeho fotografia je uvedená na Obr. 21.

1. Na podložku pod sitom bol umiestený sklenený/flexibilný substrát pokrytý vrstvou ITO elektródy.
2. ZnS – Pomocou šablóny bol zameraný vzor. Pasta bola premiešaná a nanosená na sito. Pomocou stierky sa ručne pasta rozotrela 2 krát cez vzor, aby lepšie prenikla cez sito. Výška odtrhu sita bola nastavená na 2 mm. Rýchlosť stierky bola nastavená na minimum ($0,1 \text{ m s}^{-1}$) a na ose y bol nastavený prítlak na 1,5 mm. Vytlačená vrstva bola tepelne vysušná niekoľko minút pri 100°C .
3. Dielektrikum – Akonáhle vrstva sulfidu zaschla bola na ňu vytlačená dvojité vrstva dielektrika. Vzor bol zameraný, rýchlosť stierky bola nastavená na minimum ($0,1 \text{ m s}^{-1}$) a výška odtrhu bola 2 mm. Materiál sa naniesol pred vzor a ako posledný bol nastavený prítlak na 0,5 mm. Po vytlačení sa vrstva nechala zaschnúť. Celý postup bol zopakovaný pre druhú vrstvu dielektrika.
4. Strieborná elektróda – Po zaschnutí dielektrickej vrstvy bola pripravená zadná elektróda. Výška odtrhu bola rovnaká ako u predošlých vrstiev, teda 2 mm. Rýchlosť stierky bola taktiež minimálna. Pasta bola nanosená na sito pred vzor a bol nastavený prítlak 1 mm. Hotový panel sa sušil na topnej doske nastavenej na 100°C asi 10 min.



Obr. 21: Elektroluminiscenčný panel na plastovom substráte pripravený optimalizovaným výrobným postupom

5 ZÁVER

V tejto bakalárskej práci bol pripravený elektroluminiscenčný panel s aktívnym materiálom založeným na ZnS. Boli menené rôzne parametre sieťotlače a bol skúmaný ich vplyv na vlastnosti panelu. Ako najproblematickejšia sa javila príprava aktívnej vrstvy ZnS. Prvé vzorky mali značne nehomogénnu emisiu žiarenia a preto bolo potrebné spraviť viacero experimentov, aby bolo zistené, ktorý z parametrov tlače má najväčší vplyv na homogenitu vrstiev.

V prípade vrstvy ZnS bolo zistené, že najväčší vplyv na homogenitu vrstiev má tlak, ktorým stierka tlačí na sito. U ostatných vrstiev bol problém najmä v zameriavaní pri sútláči. Bolo nutné aby sa vrstvy čo najpresnejšie prekrývali. Pri zle vytlačených vzoroch dochádzalo už pri malom vložnom napätí ku skratom.

Porovnaním rady vzoriek, kde boli menené počty vrstiev fosforu a dielektrika, bolo zistené, že najlepšie vlastnosti má luminiscenčný panel, ktorý obsahoval jednu vrstvu fosforu a jednu vrstvu dielektrika. Vzniknuté elektrické pole bolo z dôvodu malej vzdialenosti elektród väčšie ako u ostatných vzoriek. Takisto mal najvyššiu svetelnú intenzitu a k rozsvieteniu tohto luminiscenčného panelu bolo potrebné taktiež najnižšie spúšťacie napätie, čo bolo zistené výpočtom z regresných závislostí. V prípade vyššieho vložného napätia by však mohlo dôjsť ku skratu.

U vzoriek s tromi a štyrmi vrstvami dielektrika, bol predpokladaný väčší rozdiel v chovaní panelov. Obidva panely však vykazovali takmer rovnaké spektrálne vlastnosti. Dalo by sa teda povedať, že vyšší počet ako tri dielektrické vrstvy, už luminiscenčný panel neovplyvňujú. Výsledky by v prípade väčšieho množstva vzoriek pravdepodobne ukázali rozdielne chovanie. Z nameraných dát bolo taktiež zistené, že s narastajúcim počtom vrstiev fosforu sa nezlepšujú spektrálne vlastnosti panelu. Práve naopak, bolo pozorované výrazné zhoršenie svetelného výkonu.

Výsledkom tejto práce je funkčný elektroluminiscenčný panel, pre ktorý bol navrhnutý optimalizovaný výrobný postup.

6 POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] Smet, P., I. Morreleels, Z. Hens, D. Poelman. Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future. *Materials*. Basel: MDPI, 2010, **3**(4), 2834-2883. DOI: 10.3390/ma3042834.
- [2] Howard, B.T.; Ivey, H.F.; Lehmann, W. Voltage dependence of electroluminescent brightness. *Phys. Rev.* 1954, **96**, 799–800.
- [3] Bredol, M., H. Schulze Dieckhoff. Materials for Powder-Based AC-Electroluminescence. *Materials*. 2010, **3**(2), 1353-1374 [cit. 2017-01-05]. DOI: 10.3390/ma3021353.
- [4] Chen, F.; Xiang, Y. AC Powder Electroluminescence. In *Luminescent Materials and Applications*; Kitai, A., Ed.; Wiley: Chichester, UK, 2008; pp. 249-268.
- [5] Chen, F.; Kitai, A.H.; Xiang, Y.W. Temperature-Dependent Degradation of AC Powder EL. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, **156**, H585-H587.
- [6] Singh, P., B. Rajesh, S. Bishnoi, G. Swati, V.V. Jaiswal, V. Shanker a D. Haranath. Optimization of processing parameters for designing an efficient AC driven powder electroluminescent device. *Ceramics International*. Elsevier, 2016, **42**(15), xocs:firstpage xmlns:xocs= [cit. 2016-12-05]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.209. ISSN 02728842.
- [7] Semenova, G.V. and Sushkova, T.P., *Defekty struktury i fizicheskie svoistva kristallov* (Structural Defects and Physical Properties of Crystals), Voronezh: IPTs Voronezh. Gos. Univ., 2007.
- [8] Szepesi, Z.; Lehmann, W.; Leksell, D. Preparation and characteristics of white EL display panels. *J. Electron. Mater.* 1978, **7**, 515–524.
- [9] J.S. Yoo, J.D. Lee, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2810.
- [10] AC electroluminescent lamps: shedding some light on their mysteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, 1-7 [cit. 2016-12-05]. DOI: 10.1007/s10854-016-5965-4.
- [11] G.S. Brady, *Materials Handbook*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1971, p. 870.
- [12] A. Boudghene Stambouli, S. Hamzaoui, M. Bouderbala, *Thin Solid Films* **283** (1996) 204.
- [13] A.Eshuis, G.R.A. van Elderen, C.A.J. Koning, A descriptive model for the homogeneous precipitation of zinc sulfide from acidic zinc salt solutions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **151** (1999) 505–512.

- [14] Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix. *Inorg. Chem.* 2010, **49**(11), 4916–4921 [cit. 2017-01-05].
- [15] White-electroluminescent device with ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor. *Journal of Luminescence*. 2007, **126**(2), 566-570.
- [16] Wu, W., S. Yang, S. Zhang, H. Zhang a C. Jiang. Fabrication, characterization and screen printing of conductive ink based on carbon@Ag core-shell nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, **427**, 15-19. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.10.064. ISSN 00219797.
- [17] Wu, J.; Pisula, W.; Mullen, K. Graphenes as potential material for electronics. *Chem. Rev.* 2007, **107**, 718–747.
- [18] Wang, X.; Zhi, L.; Mullen, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* 2008, **8**, 323–327.
- [19] Rodríguez, M., Beatriz, A. Cirera Hernández. *Inkjet and screen printing for electronic applications*. Barcelona: Universitat de Barcelona, 2016.
- [20] Sondergaard, R., M. Hosel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, F. C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today*. Elsevier, 2012, **15**(1-2), 36-49 [cit. 2017-04-29]. DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70019-6. ISSN 13697021.
- [21] Hrytsenko, O., Shvalagin, V., Grodziuk, G., Granchak, V., “Influence of Parameters of Screen Printing on Photoluminescence Properties of Nanophotonic Labels for Smart Packaging,” *Journal of Nanotechnology*, vol. 2017, pp. 1–12, 2017.
- [22] Towards a better understanding of screen print thickness control. *Electrocomponent Science and Technology*. Gordon and Breach Science Publishers, 1997, **1**, 129 - 136.

7 ZOZNAM SKRATIEK

AC-EL	elektroluminiscencia budená striedavým prúdom (alternating current electroluminescence)
BaTiO₃	titaničitán barnatý
DC-EL	elektroluminiscencia budená priamym prúdom (direct current electroluminescence)
ITO	zmes oxidu a cínu (indium tin oxide)
LCD	displej s kvapalnými kryštálmi (liquid crystal display)
LED	dióda emitujúca svetlo (light emitting diod)
PEDOT	poly(3,4-ethyléndioxythiofen)
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethyléndioxythiophen)polystyrén sulfonát
PET	polyethyléntereftalát
RFID	vysokofrekvenčná identifikácia (radio frequency identification)
TFACEL	tenkovrstvá elektroluminiscencia budená striedavým prúdom (thin film alternating current electroluminescence)
ZnS	sulfid zinočnatý